Ueber das

Camphylamin

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

LEO SCHULHOF
aus **Prag** (Böhmen).

USTER-ZÜRICH
Druck von A. Diggelmann
1887

Ueber das

Camphylamin

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

LEO SCHULHOF
aus **Prag** (Böhmen).

USTER-ZÜRICH
Druck von A. Diggelmann
1887

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548826_0083

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn

Prof. Dr. H. GOLDSCHMIDT

in ergebener Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Vorliegende Arbeit wurde im December des Jahres 1885 im chemisch-analytischen Laboratorium des Eidgenössischen Polytechnikums in Zürich begonnen und fand daselbst im Mai 1886 ihren Abschluss.

Ich fühle mich verpflichtet, an dieser Stelle Herrn *Prof. Dr. H. GOLDSCHMIDT*, auf dessen Anregung ich diese Arbeit in Angriff nahm, für dessen liebenswürdigen Beistand meinen wärmsten Dank zu sagen.

Es ist bekannt, dass erst durch *Dr. E. Nägeli's*[1]) Arbeit über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Campher $C_{10}H_{16}O$ einige Aufklärung über die Bindung des Sauerstoffs im Campher gebracht wurde.

Dadurch nämlich, dass bei der erwähnten Einwirkung ein Körper von der summarischen Zusammensetzung $C_{10}H_{17}NO$ erhalten wurde, der sich durch seine Löslichkeit in Säuren und Alkalien, sowie durch andere Reaktionen als ein Isonitrosokörper erwies, war der Nachweis geliefert, dass der Sauerstoff ketonartig gebunden sei und es kommen mithin dem Campher und dem Camphoroxim, — so nannte Nägeli das Reaktionsprodukt, — die Formeln zu

$$C_9H_{16}C{=}O \text{ und } C_9H_{16}C{=}NOH$$

Nägeli vermuthete, durch Einwirkung von Acetylchlorid auf das Camphoroxim zu einem Acetylderivat von der Formel $C_9H_{16}C{=}NOCOCH_3$ zu gelangen. Unerwarteterweise resultirte aber bei der äusserst heftigen Reaction eine Flüssigkeit vom Siedepunkt 216°, deren summarische Formel durch die Analyse mit

---

[1]) Ber. 1883, 494, 2981.

$C_{10}H_{15}N$ festgestellt wurde. Nägeli benannte den Körper, der gerade um ein Wassermolekül ärmer ist als das Camphoroxim **Camphoroximanhydrid** und gab für die Bildung desselben folgende Gleichung:

$$C_{10}H_{16}NOH + C_2H_3OCl = C_{10}H_{15}N + HCl + C_2H_4O_2$$

Durch die Untersuchungen von *Prof. Goldschmidt*, die gemeinschaftlich mit *Dr. Zürrer* und *Dr. Koreff* durchgeführt sind, ist es gelungen, Camphoroximanhydrid als **Nitril** zu erkennen, wofür namentlich folgendes Verhalten spricht:

Das Camphoroximanhydrid geht bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali in einen Körper über, vom Schmelzpunkte 126° C. und von der summarischen Zusammensetzung $C_{10}H_{17}NO$, der mit Camphoroxim isomer ist, — daher auch **Isocamphoroxim** benannt wurde, — und sich von diesem durch seine Unlöslichkeit in Alkalien unterscheidet. Wird das Erhitzen mit viel alkoholischem Kali längere Zeit fortgesetzt, so tritt Ammoniakentwicklung auf, und auf Säurezusatz bildet sich ein Oel von der Formel $C_{10}H_{16}O_2$, welches sich als eine einbasische Säure von der Formel $C_{10}H_{15}$·COOH erwies.

Das Ammonsalz dieser Säure, der **Campholensäure**, lässt sich aber auch successive in das Isocamphoroxim, und in das Camphoroximanhydrid zurückverwandeln.

Schon dieses Verhalten spricht dafür, dass das Isocamphoroxim als **Amid** —, das Camphoroximanhydrid als **Nitril der Campholensäure** anzusprechen seien. Für die Nitrilnatur des Camphoroximanhydrids spricht die Bildung eines Amidoxims, indem Camphoroximanhy-

drid mit Hydroxylamin nach nebenstehender Gleichung reagirt:

$$C_9H_{15}\cdot C{=}N + \begin{matrix} H_2 \\ \| \\ NOH \end{matrix} = C_9H_{15}\cdot C\begin{matrix} {=}NOH \\ {-}NH_2 \end{matrix}$$

Goldschmidt und *Koreff*[2]) gelangten durch Erhitzen des Anhydrids mit den salzsauren Salzen aromatischer Amine zu Amidinen nach der Gleichung:

$$C_9H_{15}\cdot C{=}N + C_6H_5NH_2, HCl =$$
$$C_9H_{15}\cdot C\begin{matrix} N\cdot C_6H_5 \\ NH_2 \end{matrix}, HCl$$

Bei einem Reduktionsversuch gelangten dieselben vom Camphoroximanhydrid zum salzsauren Salze einer Base $C_{10}H_{19}N$ und dadurch war das Camphoroximanhydrid unzweifelhaft als Nitril einer Säure nachgewiesen.

Reduction des Champolensäurenitrils.

Goldschmidt und *Koreff* führten die eben erwähnte Reduction des Campholensäurenitrils nach verschiedenen Methoden aus, ohne indess zu guten Ausbeuten gelangen zu können.

Zunächst übergossen sie in einem grossen Kolben granulirtes Zink mit verdünnter Schwefelsäure und dem zu reducirenden Anhydrid und erhielten die Wasserstoffentwicklung durch mehrere Wochen im Gange. Auf diesem Wege wurde nur ein kleiner Theil des verwendeten Anhydrids reducirt. Bessere Ausbeuten wurden erhalten, als sie die Methode anwandten, die *Bernthsen* für die Darstellung des Phenäthylamins

[2]) Ber. 1885, 1632.

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ aus Benzylcyanid gebraucht hatte. Das Anhydrid wurde in viel Weingeist gelöst, in die Lösung viel Zink eingetragen und durch successiven Zusatz von etwas Salzsäure eine schwache Wasserstoffentwicklung bewirkt, welche mehrere Wochen im Gange erhalten wurde. Dann wurde der meiste Alkohol abgedampft, hierauf mit Alkali übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Da nun von der vermuthlich gebildeten Base zu wenig vorhanden war, um dieselbe zu isoliren, wurde die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, wobei alle basischen Bestandtheile, die im Aether gelöst gewesen, an die Salzsäure gingen. Beim Einengen der salzsauren Lösung krystallisirte das chlorwasserstoffsaure Salz der neuen Base aus.

Selbst nach diesem Verfahren erhielten *Goldschmidt* und *Koreff* noch so geringe Ausbeuten, dass sie nur zu einer Analyse ausreichende Mengen des salzsauren und des Platindoppelsalzes darzustellen im Stande waren.

Zu einer reichlicheren Bildung der Base $C_{10}H_{19}N$ aus dem Campholensäurenitril schien sich ein Weg darzu bieten, nachdem *Ladenburg*[1]) die Beobachtung veröffentlicht, dass das **Trimethylendicyanür** $\begin{matrix} CH_2 \cdot CN \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot CN \end{matrix}$ durch Einwirkung von Natrium auf die alkoholische

[1]) Berl. Ber. 1885, 2956.

Lösung leicht in **Pentamethylendiamin** $CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$
CH_2
übergeht. $CH_2—CH_2 \cdot NH_2$

Auf Veranlassung des Herrn *Prof. Dr. Goldschmidt* versuchte ich nun das gleiche Mittel zur Reduction des Campholensäurenitrils und zwar mit bestem Erfolge.

Ich ging Anfangs in der Weise vor, dass ich das flüssige Camphoroximanhydrid in Quantitäten von drei bis fünf Grammen in ein Kölbchen mit Kühlröhre brachte, mit dem mehrfachen an Alkohol versetzte und in diese Lösung so lange Natriumstücke eintrug als noch Reaktion eintrat. Wenn das Natrium, selbst beim Erwärmen des Kolbeninhalts am Wasserbade, nur noch langsam gelöst wurde, goss ich einige Tropfen der durch ausgeschiedenes Natriumalkoholat zäh gewordenen Flüssigkeit in Wasser.

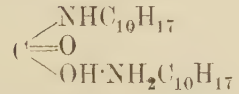
Wenn die hierbei immer auftretende Trübung beim Zusatz von Salzsäure verschwand, so war der Beweis geliefert, dass sie nur von der, in alkalischer Flüssigkeit natürlich unlöslichen, in Säuren aber leicht löslichen Base $C_{10}H_{19}N$, der der Name **Camphylamin** gegeben wurde, herrühre und die Reduction war somit vollendet. Blieb aber nach dem Zusatz von Säure noch eine stark merkliche Trübung, so rührte dies von noch unangegriffen gebliebenem Camphoroximanhydrid her und es wurde die Reduction fortgesetzt, indem das Reactionsprodukt im Kölbchen mit Alkohol verdünnt, und mit dem Natriumzusatz so lange fortgefahren wurde, bis eine Prüfung nur noch unbedeutende Mengen an Camphoroximanhydrid ergab.

Nach oftmaliger Wiederholung des Reductionsprozesses ergab es sich als am vortheilhaftesten, immer bei möglichst wenig Alkohol in Partien von zwei bis zwei und ein halb Gramm Nitril mit dem doppelten des berechneten Gewichts Natrium, also mit drei Gramm, zu arbeiten und sowohl Alkohol als Natrium successive in kleinen Portionen zuzusetzen. Hierdurch wurde bei gleicher Ausbeute die Dauer der Operation von einigen Stunden auf kaum eine halbe Stunde herabgedrückt.

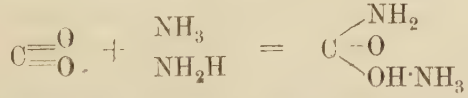
Nach vollendeter Reduction wurde im Scheidetrichter die Reaktionsmasse mit Wasser aufgenommen und Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction zugesetzt; hierauf das noch unangegriffen gebliebene Camphoroximanhydrid mit Aether extrahirt. Die wässerige Flüssigkeit wurde dann am Wasserbade eingeengt, mit Natronlauge übersättigt und nun die freie Base mit Wasserdämpfen überdestillirt. Hierbei ging das Camphylamin in Form eines auf dem Wasser schwimmenden Oeles über, welches mittels Aether dem Wasser entzogen wurde. Um die freie Base zu erhalten, wurde die ätherische Lösung zuerst mit Pottasche getrocknet, dann der Aether verjagt und schliesslich der ölige braune Rückstand der Destillation unterworfen. Das zwischen 194 196° übergehende Camphylamin stellte, frisch bereitet, eine farblose Flüssigkeit von stark basischem piperidinartigem Geruche dar, die aber schon beim Stehen an der Luft sich mit einer wachsartigen Haut überzog. Diese wachsartige Masse, die sich noch viel rascher beim Ueberleiten von Kohlenoxid über flüssiges Camphylanim bildet, löst sich in Säuren unter Kohlensäureentwicklung und Bildung der betreffenden

Salze des Camphylamins auf und stellt aller Wahrscheinlichkeit nach das

Camphylcarbaminsaure Camphylamin



dar. Das athmosphärische Kohlendioxyd wirkt hierbei auf das flüssige Camphylamin in ähnlicher Weise, wie Ammoniak und Kohlendioxid unter Bildung von carbaminsaurem Ammonium reagiren:



Der Eigenschaft wegen, Kohlendioxyd zu absorbiren, konnte die freie Base selbst nicht analylisirt werden und mussten zur Feststellung der Formel $C_{10}H_{19}N$, die bei dem in der Gleichung

$$C_9H_{15}CN+4\,H=C_9H_{15}CH_2\cdot NH_2$$

dargestellten Processe zu erwarten war, einige Salze des Camphylamins analysirt werden.

Salze des Camphylamins.

H. Goldschmidt und *R. Koreff* haben schon früher das salzsaure Salz und das Platindoppelsalz analysirt und hierbei Werthe erhalten, die auf die erwarteten Formeln $C_{10}H_{19}N,HCl$ und $(C_{10}H_{19}N,HCl)_2PtCl_4$ stimmten.

Ich habe zunächst noch einmal das

Camphylaminchlorhydrat-Platinchlorid

$(C_{10}H_{19}N,HCl)_2 \cdot PtCl_4$

untersucht. Eine Lösung von Camphylamin in Salzsäure wurde mit Platinchlorid gefällt und der entstandene hellgelbe Niederschlag aus heissem salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisirt.

So wurden glänzende, goldgelbe Blättchen erhalten, die sich als wasserfrei erwiesen. Sie zersetzen sich beim Erhitzen auf 200° ohne zu schmelzen.

Die Analyse stimmte auf die oben angegebene Formel.

0·1731 gr. gaben 0·2169 gr. Kohlensäure und
0·0885 gr. Wasser
0·1145 gr. gaben 0·0317 gr. Platin.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{40}N_2PtCl_6$
C	34·14	33·55 p.Ct.
H	5·67	5·59
Pt . . .	27·24	27·16

Das Platindoppelsalz ist sowohl in kaltem als in warmem Wasser beinahe unlöslich, in kochendem salzsäurehaltigem Alkohol löst es sich ziemlich schwer.

Camphylaminchlorhydrat-Quecksilberchlorid

$C_{10}H_{19}N, HCl \cdot HgCl_2$

In einer Lösung von salzsaurem Camphylamin bewirkt Quecksilberchlorid eine weisse krystallinische Fällung. In heissem Wasser löst sich der Niederschlag leicht, beim Erkalten scheiden sich farblose, glänzende Blättchen aus. Dieselben gehören dem orthorhombischen System an. Die Analyse stimmte auf $C_{10}H_{19}N, HCl \cdot HgCl_2$.

0·6323 gr. Substanz lieferten 0·5773 gr. Chlorsilber.

0·4865 gr. gaben 0·2437 gr. Quecksilbersulfid.

0·3454 gr. gaben 9·9 ccm. feuchten Stickstoff bei einer Temperatur von 23° C. und 720 mm. Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{19}N_1HCl \cdot HgCl_2$
Cl	22·59	23·12
Hg	43.16	43·42
N	3·08	3·04

Saures Camphylaminoxalat

$C_{10}H_{19}N, C_2H_2O_4 + {}^1/_2H_2O$

Dieses Salz fällt in Form farbloser glänzender Blättchen beim Versetzen einer Lösung von salzsaurem Camphylamin mit Oxalsäurelösung aus. Es wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, worin es sich bedeutend leichter löst als in kaltem, gereinigt. Es krystallisirt im orthorhombischen System. Bei 194° schmilzt es unter Zersetzung.

Wasserbestimmung.

1) 0·2986 gr. verloren beim Erhitzen auf 110° C. 0·0100 gr. Wasser.

0·1762 gr. verloren bei 110° 0·0061 gr. Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}O_4H_{21}N+{}^1/_2H_2O$
H_2O	3·35, 3·46	3·57 pCt.

0·1701 gr. wasserfreier Substanz lieferte 0·3668 gr. Kohlensäure und 0·1295 gr. Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{21}O_4N$
C	58·81	59·26 pCt.
H	8·46	8·65 „

Camphylaminsulfat

$(C_{10}H_{19}N)_2H_2SO_4+H_2O$

Das Sulfat, das in kaltem Wasser ziemlich löslich ist, wurde durch Auflösen der freien Base in möglichst wenig verdünnter Schwefelsäure und Verdunsten der Lösung im Vacuum in Form farbloser Nadeln erhalten. Es wurde durch Auflösen in kaltem Wasser und neuerliches Verdunsten gereinigt. Ein Erwärmen der wässerigen Lösung musste vermieden werden, namentlich bei Ueberschuss an freier Säure, weil dann beinahe immer Zersetzung unter Abscheidung eines braunen Oeles eintrat. Ein gleiches Verhalten zeigt die Lösung der Base in Salzsäure.

Das reine Sulfat krystallisirt in langen, derben, rhombischen Prismen mit aufgesetzter, sehr flacher Pyramide und verwittert sehr leicht an freier Luft.

0·1331 gr. verloren bei 105° C. 0·006 gr. Wasser.

0·1708 gr. der wasserhaltigen Substanz lieferten 0·1908 gr. Baryumsulfat.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{40}N_2SO_4+H_2O$
H_2O	4·50	4·26 pCt.
H_2SO_4 . . .	22·91	23·22 „

Bichromat des Camphylamins

$(C_{10}H_{19}N)_2H_2Cr_2O_7$

Kaliumbichromat fällt aus einer Lösung von salzsaurem Camphylamin orangerothe Blättchen, die durch Umkrystallisation aus Wasser gereinigt wurden. Das Salz ist ziemlich leicht zersetzlich; schon beim Erhitzen auf 70° C. tritt Schwärzung ein.

0·1145 gr. gaben beim Erhitzen 0·0334 gr. Chromoxyd.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{40}N_2Cr_2O_7$
Cr	19·96	19·85 pCt.

Ausser diesen Salzen habe ich noch ein in gelben Blättchen krystallisirendes **Golddoppelsalz** von grosser Zersetzlichkeit, sowie ein **Pikrat** beobachtet, das feine hellgelbe Nädelchen bildet, die bei 190° C. sintern und bei 194° C. unter totaler Zersetzung geschmolzen sind. Das **Rhodanat**, das in heissem Wasser leicht, in kaltem weniger löslich ist, hat ein ähnliches Aussehen wie das Oxalat.

Derivate des Camphylamins.

Benzoylcamphylamin

$(C_{10}H_{17}NHCOC_6H_5)$

Zu einer ätherischen Lösung des Camphylamins (2 Moleküle) wurde in Aether gelöstes Benzoylchlorid (1 Molekül) gebracht; unter lebhafter Reaction schied sich sofort eine schneeweisse krystallinische Masse ab, das salzsaure Salz, während das eigentliche Reactionsprodukt in ätherischer Lösung blieb.

Der Prozess verlief hierbei nach folgender Gleichung

$$\left.\begin{matrix} C_9H_{15}\cdot CH_2\cdot NH_2 \\ C_9H_{15}\cdot CH_2\cdot NH_2 \end{matrix}\right\} + C_6H_5\cdot COCl = C_9H_{15}CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5 + C_9H_{15}\cdot CH_2\cdot NH_2, HCl$$

Um das Benzoylcamphylamin rein zu erhalten, wurde zunächst vom salzsauren Camphylamin abfiltrirt, sodann die ätherische Lösung eingedampft, der Rückstand mit Sodalösung gewaschen und dann aus heissem Ligroïn umkrystallisirt. So gereinigt stellte die Benzoylverbindung farblose Prismen in drusenförmiger Anordnung vor. Der Schmelzpunkt liegt bei 75—77°.

0·1439 gr. gaben 0·4152 gr. Kohlensäure und 0·1176 gr. Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{23}NO$
C	78·69	79·36 pCt.
H	9·08	8·95 „

Jodäthyl reagirt schon in der Kälte auf Camphylamin, indem eine krystallinische farblose Masse entsteht. Da dieselbe nicht einheitlich, sondern ein Gemenge der jodwasserstoffhaltigen Salze verschiedener Basen war, wurde versucht, durch Einschmelzen entsprechender Mengen von in Alkohol gelöstem Camphylamin, Jodäthyl und Natriumalkoholat im Rohr und Erhitzen auf 120° C. ausschliesslich zum Salze der quaternären Base zu gelangen. Es resultirte jedoch auch hier nur ein Gemenge der Salze mehrerer Basen und da die versuchten Wege der Trennung zu umständlich waren, wurde von der weitern Untersuchung abgesehen.

Camphylphenylthioharnstoff

$$C\begin{cases} NHC_{10}H_{17} \\ S \\ NHC_{10}H_{17} \end{cases}$$

In Aether gelöstes Camphylamin wurde mit der äquivalenten Menge von gleichfalls in Aether gelöstem Phenylsenföl zusammengebracht, wobei sofort lebhafte Reaction stattfand. Die ätherische Lösung wurde eingedunstet, der krystallinische Rückstand mit kaltem Ligroïn gewaschen und zweimal aus Aether umkrystallisirt, wobei glänzende, derbe, kurze, farblose Prismen gewonnen wurden. Die Analyse bewies, dass sich die Base und das Senföl nach folgender Gleichung

$$C_{10}H_{17}NHH + C\begin{matrix} = N\cdot C_6H_5 \\ = S \end{matrix} = C\begin{cases} NHC_6H_5 \\ = S \\ NHC_6H_5 \end{cases}$$

vereinigt hatten.

0·1810 gr. gaben 16·6 ccm. feuchten Stickstoff bei einer Temperatur von 22° C. und einem Barometerstande von 723 mm.

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{24}N_2S$
N	9·86	9·72 pCt.

Der Camphylphenylthioharnstoff schmilzt bei 118° C., er löst sich leicht in Alkohol und Benzol, schwerer in Aether, sehr schwer in Ligroïn.

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Camphylamin.

Beim Zusammenbringen von Camphylamin mit Schwefelkohlenstoff fand sofort Reaction statt unter Abscheidung eines festen Körpers. Um denselben in grösseren Mengen zu erhalten, destillirte ich die alkalisch gemachte Lösung von salzsaurem Camphylamin, wie sie bei der Reduction von Camphoroximanhydrid erhalten wird mit Wasser und schüttelte das Destillat mit Schwefelkohlenstoff. Es schieden sich weisse Flocken ab, die abfiltrirt und getrocknet wurden. Zur Reinigung wurden dieselben in wenig heissem Benzol gelöst, diese Lösung mit viel Ligroïn ausgefällt und diese Operation so oft wiederholt, bis der entstehende voluminöse Niederschlag weiss erhalten wurde. Die gereinigte Substanz sinterte bei 110° und war bei 116° C. vollständig geschmolzen.

Bekanntlich vereinigt sich Schwefelkohlenstoff mit primären Aminen der Fettreihe in der Weise, dass zwei Moleküle Base mit einem Molekül Schwefelkohlenstoff zusammentreten. Es war also zu erwarten, dass die Reaction des Schwefelkohlenstoffs mit dem Camphylamin nach folgender Gleichung stattgefunden habe:

$$C_{10}H_{17}NHH + C(=S)=S = C(=S)(SH\cdot NH_2C_{10}H_{17})(NHC_{10}H_{17})$$
$$C_{10}H_{17}NH_2$$

Hierauf würde der neuentstandene Körper

Camphyldithiocarbaminsaures Camphylamin

darstellen. Die Analyse stimmte in der That auf eine solche Verbindung.

0·1375 gr. Substanz lieferten 9·3 ccm. feuchten Stickstoff bei 17° C. und 718 mm. Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{36}N_2S_2$
N	7·36	7·33 pCt.

Diese durch die Analyse bewiesene Bildungsweise des camphyldithiocarbaminsauren Camphylamins aus $C(=S)=S$ und Camphylamin, ist zugleich der beste Beweis, dass die wachsartige Masse, die sich beim Stehen von Camphylamin an $C(=O)=O$ haltender Luft bildet, wirklich **camphylcarbaminsaures Camphylamin** sei.

Wird der beim Schütteln von Schwefelkohlenstoff mit Camphylamin entstehende Körper mit Natronlauge behandelt, so findet folgender Vorgang statt:

$$C(=S)(NHC_{10}H_{17})(SH\cdot NH_2C_{10}H_{17}) + NaOH = NH_2C_{10}H_{17} + H_2O +$$
$$C(=S)(NHC_{10}H_{17})(SNa)$$

Es wird hierbei Camphylamin frei gemacht, während gleichzeitig ein in kleinen, flimmernden, atlas-

glänzenden Blättchen krystallisirendes Natronsalz abgeschieden wird, das nach obiger Gleichung das:

Camphyldithiocarbaminsaure Natron

sein muss.

Um dieses Salz in grössern Quantitäten zu erhalten, wurde die rohe Lösung von salzsaurem Camphylamin, wie sie bei der Reduktion von Camphoroximanhydrid gewonnen wird, mit Natronlauge übersättigt und mit Schwefelkohlenstoff versetzt. Beim Schütteln der Mischung schied sich ein weisser Niederschlag ab, der durch Umkrystallisiren aus heisser, sehr verdünnter Natronlauge gereinigt wurde. So wurden weisse atlasglänzende Blättchen erhalten, denen der Analyse zu Folge die Formel

$$C\begin{cases} NHC_{10}H_{17} \\ S \\ SNa \end{cases} + 3H_2O$$

zukam.

0·1405 gr. Substanz gaben 0·0354 gr. Natriumsulfat.

0·1048 gr. gaben 0·025 gr. Natriumsulfat.

0·0976 gr. Substanz gaben 0·1465 gr. Baryumsulfat und 0·0809 gr. gaben 0·1185 gr. Baryumsulfat.

	Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_{18}NS_2Na + 3H_2O$
Na . .	8·16	7·72	7·56 pCt.
S . . .	20.6	20·12	20·98 „

Eine direkte Wasserbestimmung konnte nicht vorgenommen werden, da schon bei 100° C. Zersetzung eintrat. Das Salz wird durch heisses Wasser zersetzt.

Wird anstatt Natronlauge Ammoniak genommen, so ensteht das **Ammoniumsalz der Camphyldithiocarbaminsäure.** Dieses bildet gerade so wie das Natriumsalz flimmernde in der Flüssigkeit vertheilte Kryställchen, die sich bei näherer Beobachtung als feine Nädelchen herausstellten

Camphylsenföl

$$C{=}\begin{matrix}NC_{10}H_{17}\\S\end{matrix}$$

Um dasselbe zu erhalten, wurde folgender Versuch ausgeführt. Das Einwirkungsprodukt des Schwefelkohlenstoff auf das Camphylamin wurde mit festem Quecksilberchlorid destillirt, hierbei trat aber totale Zersetzung ein: das Verfahren wurde darum dahin modifizirt, dass das Camphyldithiocarbaminsaure Camphylamin mit einer Lösung von Quecksilberchlorid auf dem Wasserbade erhizt wurde. Die aus der Flüssigkeit kommenden Wasserdämpfe führten geringe Mengen eines stechenden Oeles, welches als aus nachstehender Bildungsgleichung zu erwartendes Camphylsenföl in folgender Weise erkannt wurde

$$C{=}\begin{matrix}NHC_{10}H_{17}\\S\\SHNH_2C_{10}H_{17}\end{matrix} = C_{10}H_{17}NH_2{\cdot}SH_2 + C{=}\begin{matrix}N{\cdot}C_{10}H_{17}\\S\end{matrix}$$

Das im condensirten Wasser suspendirte Oel wurde mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit Anilin versetzt.

Nach dem Abdunsten des Aethers hinterblieb eine ölige von Krystallen durchsetzte Masse. Bei Behandlung mit verdünnter Salzsäure ging das überschüssige Anilin in Lösung, während die krystallinische Masse

ungelöst blieb. Dieselbe wurde nach dem Abfiltriren und Trocknen mit kaltem Ligroïn gewaschen und mehrere Male aus Aether umkrystallisirt.

Die gereinigte Substanz zeigte den Schmelzpunkt 118° C., war, wie ein qualitativer Versuch ergab, schwefelhaltig und erwies sich auch sonst in ihren Eigenschaften als identisch mit dem aus Camphylamin und Phenylsenföl dargestellten **Camphylphenythioharnstoff.**

Die Entstehung ist so zu erklären, dass sich das Anilin mit dem Camphylsenföl nach folgender Gleichung verbunden hatte:

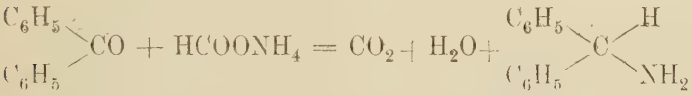
$$C\begin{matrix}\equiv NC_{10}H_{17}\\ \equiv S\end{matrix} + C_6H_5\cdot NHH = C\begin{matrix}\diagup NHC_{10}H_{17}\\ -S\\ \diagdown NHC_6H_5\end{matrix}$$

Folgerungen aus den Reactionen des Camphylamins auf dessen Constition.

Nach seiner Entstehung aus einem Nitril muss das Camphylamin eine **primäre Base** sein. Für die Formel $C_{10}H_{19}N = C_{10}H_{17}\cdot NH_2$ sprechen nun auch die Fähigkeit der Base mit Kohlendioxid und Kohlendisulfid Additionsprodukte zu bilden, sowie die Entstehung eines Senföles aus demselben. Ein weiterer Beweis hiefür, dass das Camphylamin eine primäre Base sei, liegt darin, dass es die Carbylaminreaction zeigt. Wird Camphylamin mit alkoholischem Kali und Chloroform erwärmt, so tritt, wie der Versuch gezeigt hat, der characteristische **Carbylamingeruch** sehr deutlich auf.

Eine dem Camphylamin isomere Base haben *Leuckhardt und Bach*[1]) aus Campher erhalten. Nach ihnen zeigen Aldehyde und Ketone die Eigenthümlichkeit, beim Erhitzen mit Ammoniumformiat in Amine überzugehen.

So giebt z. B. Benzophenon Benzhydrilamin nach der Gleichung



Als Campher mit Ammoniumformiat auf 230—240° C. erhitzt wurde, entstand die Formylverbindung einer Base $C_{10}H_{19}N$. Die Base bildet eine weisse Masse, die gegen 158° schmilzt und bei 199—200° siedet. In dieser dürfte die ringförmige Verknüpfung der Kohlenstoffatome, wie sie im Campher selbst angenommen werden muss, noch unverändert vorhanden sein, während das Camphylamin, als Derivat der Campholensäure eine offene Kohlenstoffkette enthalten muss.

Als primäre Base muss das Camphylamin ferner im Stande sein, durch Einwirkung von salpetriger Säure die Amidogruppe gegen die Hydroxylgruppe auszutauschen und in einen Alkohol überzugehen.

---

[1]) Berichte 1886, 2228.

Ersetzung der Amidogruppe durch die Hydroxylgruppe.

Camphylalkohol.

$(C_9H_{15} \cdot CH_2 \cdot OH)$

Zum Zwecke der Ueberführung des Camphylamins in den entsprechenden Alkohol, wurde zunächst die salzsaures Camphylamin haltende Flüssigkeit. wie sie bei der Reduction von Camphoroximanhydrid, u. zw. aus 4 Portionen zu $2^1/_2$ gr. erhalten worden war, bis zur beginnenden Krystallausscheidung von Chlornatrium und Camphylaminchlorhydrat eingeengt. Die mit Natronlauge genau neutralisirte Flüssigkeit wurde nun in einen Rundkolben eingefüllt, der durch einen zweigebohrten Kork mit einem Rückflusskühler und einem kleinen Scheidetrichter in Verbindung stand, durch welchen letzteren in die auf dem Wasserbade erwärmte Flüssigkeit nach und nach eine concentrirte Natriumnitritlösung zufliessen gelassen wurde.

Es bildete sich sogleich unter starker Gasentwicklung ein braunes auf der wässerigen Flüssigkeit schwimmendes Oel, wobei folgender Prozess verlaufen musste:

$$C_9H_{15}CH_2 \cdot N \underline{|H_2 \quad | \quad O|} \cdot N \underline{|} \cdot OH = H_2O + N_2 + C_9H_{15}CH_2 \cdot OH$$

Sobald keine Gasentwicklung mehr zu bemerken war, hörte ich mit dem Zusatze von Natriumnitrit auf und nahm das beim Erkalten sich an die Wände schmierende dunkle Oel mit Aether auf. Die ätherische Lösung

wurde mit Pottasche getrocknet, der Aether verjagt und das braune Oel der fractionnirten Destillation unterworfen. Bei jeder Fraktionnirung blieb ein brauner schmieriger Rückstand im Kolben, während der Alkohol Anfangs innerhalb 20°, nach der 6. Fraktionnirung innerhalb 6° als wasserhelle Flüssigkeit von äusserst stechendem bornealartigem Geruch überging.

Anfangs glaubte ich die Ursache, warum ich, selbst bei wiederholter Fraktionnirung zu keinem einheitlichen Körper kommen konnte, liege in der Darstellungsweise und modifizirte das Verfahren mehrfach. Es wurde der mit der eingeengten Camphylaminchlorhydratlösung kaum zur Hälfte gefüllte Kolben mit einem dreigebohrten Korke versehen, der ausser dem mit Natriumnitrit gefüllten Scheidetrichter noch ein Wasserdampfeinführungs- und ein Ableitungsrohr trug. Der sich bildende Alkohol wurde vom Wasserdampfe sofort mitgenommen, ohne dem oxidirenden Einfluss der überschüssigen salpetrigen Säure lange ausgesetzt zu bleiben. Das vom Wasser mitgenommene Oel war wirklich beinahe farblos, aber bei der Fraktionnirung trat dieselbe Erscheinung zu Tage. Das Resultat, welches ich erhielt, als ich anstatt Natriumnitrit gasförmige salpetersäurefreie salpetrige Säure einleitete, war ein noch schlechteres, indem hier wahrscheinlich durch die oxydirenden Eigenschaften der salpetrigen Säure ein grosser Theil des Alkohols verändert worden war.

Die Analysen, die theils im beiderseits offenen, theils im Bajonet-Rohr im Luft- oder Sauerstoffstrome ausgefürt wurden, zeigen alle, dass neben dem Alkohol

wechselnde Mengen eines sauerstoffreicheren Körpers vorliegen müssen.

I. 0·1392 gr. Substanz gaben 0·3834 gr. Kohlensäure und 0·1459 gr. Wasser.

II. 0·1893 gr. Substanz gaben 0·5192 gr. Kohlensäure und 0·1929 gr. Wasser.

III. 0·2002 gr. Substanz gaben 0·5600 gr. Kohlensäure und 0·2071 gr. Wasser.

IV. 0·1657 gr. Substanz gaben 0·4564 gr. Kohlensäure und 0·1781 gr. Wasser.

V. 0·1905 gr. Substanz gaben 0·5182 gr. Kohlensäure und 0·2002 gr. Wasser.

	Gefunden					Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	V.	$C_{10}H_{18}O$
C	75·12	74·84	76·28	75·12	74·18	77·92 pCt.
H	11·65	11·32	11·49	11·94	11·67	11·69 „

Diese Zahlen ergeben, dass der Alkohol jedenfalls noch nicht ganz rein war und es ist anzunehmen, dass bei der Fractionirung stets eine theilweise Oxydation des Alkohols vor sich gehe.

Dass aber der Hauptmasse nach der Alkohol vorliege, geht aus der Dampfdichtenbestimmung, die nach V. Meyer's Luftverdrängungsmethode ausgeführt wurde, hervor.

0·1003 gr. Substanz verdrängten, im Dampf von Amylbenzoat (250°) vergast 16·8 ccm. Luft bei einer Temperatur von 16° C. und einem Drucke von 714 mm. gemessen.

	Gefunden	Berechnet
Dichte	5·3	5·28

Versuche, eine Acetylverbindung des Camphylalkohols rein zu erhalten, führten ebenfalls zu keinem Resultate, da das Einwirkungsprodukt von Acetylchlorid eine Flüssigkeit war.

Möglicherweise würde eine Fraktionnirung grösserer Mengen des Alkohols im Vacuum zu analysenreinerem Produkt führen und dann die Constitution des Alkohols ausser allem Zweifel stehen. Leider musste ich, wegen einer Veränderung meiner Stellung auf eine Fortsetzung der Versuche verzichten.

Einwirkung von Brom auf Camphoroxim und Camphoroximanhydrid.

Dr. Koreff hatte es versucht, den **Monobromcampher,** den er nach der Vorschrift von *Keller*[1]) dargestellt hatte, in ein **bromirtes Camphoroxim** zu überführen, indem er zunächst denselben in heisser alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamnin am Wasserbade kochte. Da hierbei keine Einwirkung zu beobachten war, versuchte er durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 180° ein besseres Resultat zu erzielen, es zeigte sich jedoch, dass selbst nach mehrtägigem Erhitzen beinahe der ganze Monobromcampher unangegriffen geblieben war. Auch beim Erwärmen mit freiem Hydroxylamin kam er nicht zum erwünschten Ziele, indem er hierbei bromfreies Camphoroxim erhielt.

Ich schlug daher den umgekehrten Weg ein, indem ich Brom auf Camphoroxim einwirken liess. Es wurde Camphoroxim in Schwefelkohlenstoff gelöst, allmählig mit Brom versetzt und einige Tage lang mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt. Eine

[1]) Jahresbericht 1880, 726.

Einwirkung gab sich durch die Entfärbung des Gemisches zu erkennen. Nach dem Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs hinterblieb eine braune zähe Masse von stark aromatischem Geruche, die sich aber am Wasserbade und selbst schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bromwasserstoffentwicklung zersetzte.

Ein ganz ähnliches Verhalten und Aussehen zeigte das Einwirkungsprodukt von Brom auf das Camphoroximanhydrid und konnten daher diese Reactionsprodukte nicht weiter untersucht werden.

Einwirkung von Säuren auf das Camphoroxim; Schluss auf die Constitution des Camphoroximanhydrids und dessen Reactionsprodukt.

Das Camphoroximanhydrid, welches Nägeli, Zürrer und Koreff nur durch Einwirkung von Acetylchlorid auf das Camphoroxim erhalten hatten, bildet sich auch beim Kochen des letzteren mit Säuren und noch in reicherem Masse beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in geschmolzenes Camphoroxim.

Es wurde vollkommen trockenes Camphoroxim in ein U-Rohr gefüllt, welches im Paraffinbad bis auf 115° C., den Schmelzpunkt des Camphoroxims, erhitzt wurde, dann wurde trockenes Chlorwasserstoffgas durchgeleitet und die abziehenden Gase und Dämpfe in einer Vorlage mit aufgesetzter Kühlröhre verdichtet. Das Anhydrid sammelte sich theils in der Vorlage, theils blieb es mit noch unverändertem Camphoroxim im U-Rohr zurück.

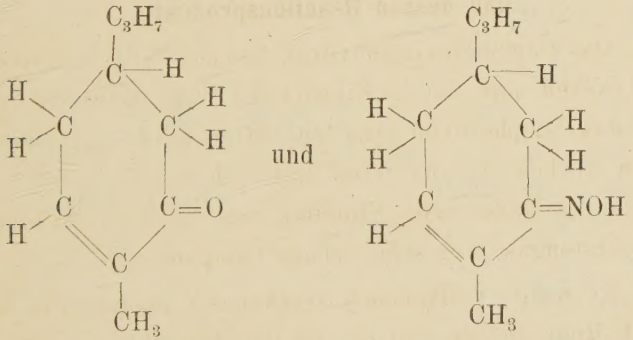
Wenn dieses Verfahren auch zu umständlich ist und sich daher zur Darstellung des Anhydrids nicht

so gut eignet, wie das mittels Acetylchlorid, so ist es doch von theoretischem Interesse, weil es einen Schluss auf den Umwandlungsprozess und die Constitution des Nitrils gestattet.

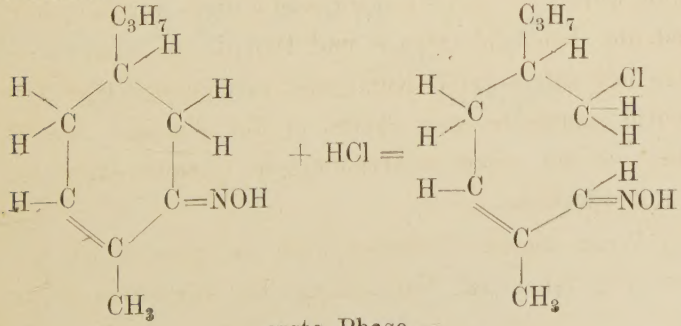
Der Prozess verläuft in zwei Phasen:

Es findet zunächst unter Sprengung des Benzolkernes im Camphoroxim, Addition der Elemente des Chlorwasserstoffgases statt, wobei intermediär ein Körper entsteht, der unter Chlorwasserstoff- und Wasserabspaltung in Nitril der Formel $C_{10}H_{15}N$ übergeht.

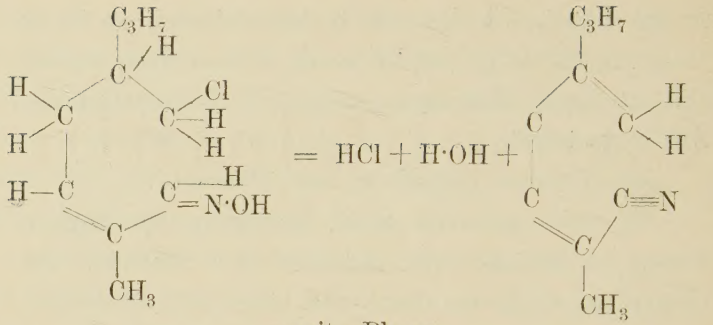
Unter Zugrundelegung der etwas modifizirten Rekulé'schen Campherformel und der daraus hervorgehenden Camphoroximformel



können wir den Process schematisch in folgender Weise darstellen:

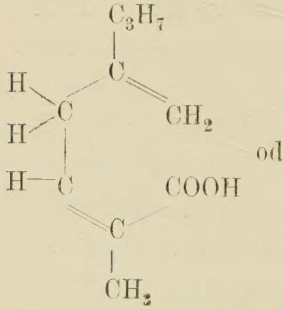


erste Phase

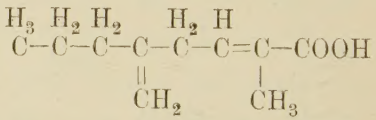


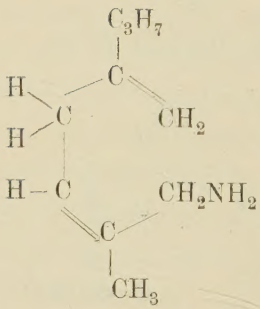
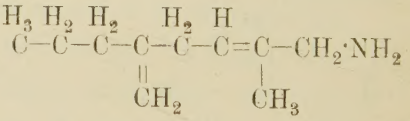
zweite Phase

Ausgehend von dieser Constitutionsformel des Camphohlensäurenitrils würden dem Camphylamin und der Campholensäure die nachfolgenden Formeln entsprechen:



oder





oder